

Oberflächenbehandlung von Kunststoffen

Dr.-Ing. M. Rasche

Ingenieurbüro für Klebtechnik, Niederdruckplasmatechnologie und Oberflächentechnik, Berlin



Oberflächenbehandlung von Kunststoffen

1. Einleitung
2. Klebflächenvorbehandlung
 - 2.1 Beurteilungskriterien für die Klebflächenvorbehandlung
 - 2.2 Charakterisierung der Klebflächenvorbehandlung
3. Reinigen
 - 3.1 Reinigen durch Abwischen mit einem Lappen
 - 3.2 Reinigen durch Tauchentfetten
 - 3.3 Reinigen in der Ultraschallentfettung
 - 3.4 Spritzentfetten
 - 3.5 Reinigen mit Reinigungssprays
 - 3.6 Reinigen mit Dampfentfettung
4. Mechanische Vorbehandlung
5. Skelettierte Oberfläche
6. Beizen
 - 6.1 Verfahrensablauf
 - 6.2 Beizmittel
 - 6.3 Vorreinigung
 - 6.4 Nachbehandlung
7. Reaktive Gase
8. Thermische Vorbehandlung
9. Elektrische Vorbehandlung
10. Coronaentladung
 - 10.1 Verfahrensablauf

- 10.2 Einflußparameter
- 10.3 Elektrodenformen
- 11. Niederdruckplasmabehandlung
 - 11.1 Aufbau einer Niederdruckplasma-
anlage
 - 11.2 Ablauf einer Niederdruckplasma-
behandlung
 - 11.3 Einflußfaktoren
 - 11.4 Werkstoffabtrag
 - 11.5 Einfluß der Behandlungsdauer
 - 11.6 Einfluß der Gasart
 - 11.7 Spaltgängigkeit
 - 11.8 Plasmapolymerisation
- 12. Verwendung von Haftvermittlern/Primern
- 13. Energiereiche Strahlen
- 14. Kombinierte Vorbehandlungsverfahren
- 15. Literaturangaben

Oberflächenbehandlung von Kunststoffen

1 Einleitung

Einige Kunststoffe wie die Massenkunststoffe Polypropylen (PP) und Polyethylen (PE) aber auch Polyoximethylen (POM) und Polytetrafluorethylen (PTFE) weisen eine schlechte Klebeignung auf. Werden diese Werkstoffe ohne Vorbehandlung geklebt, so können nur geringe Klebfestigkeiten erzielt werden. Aber auch bei der Herstellung von Bauteilen aus gut klebbaren Kunststoffen, wie z.B. ABS, kann eine Oberfläche entstehen, die die Klebbarkeit beeinträchtigt. Dies kann beispielsweise durch anhaftende Formtrennmittel geschehen. Auch in diesen Fällen wird beim Kleben ohne Vorbehandlung nicht die maximal mögliche Klebfestigkeit erreicht. In den aufgeführten Fällen kann jedoch durch eine geeignete Klebflächenbehandlung, in Verbindung mit einem entsprechenden Klebstoff, die Festigkeit so gesteigert werden, daß bei einer Prüfung die Verbindung im Kunststoffteil versagt. Das gilt auch für das als antiadhäsiv bekannte PTFE.

Kunststoff	Diffusions- kleben mit lösungsmittel- haltigen Klebstoffen	Adhäsionskleben mit Reaktionsklebstoffen	
		ohne Ober- flächenvor- behandlung	nach Ober- flächenvor- behandlung
PVC	+	+	o
PE	-	-	+
PP	-	-	+
PB	-	-	+
PS	+	-	+
ABS	+	(+)	+
POM	-	-	+
PTFE	-	-	+
PA 6	+	(+)	o
PA 6.6-12	-	-	+
PC	+	+	o

+ geeignet (+) bedingt geeignet, abhängig vom speziellen Typ
o Vorbehandlung nicht notwendig - ungeeignet

Tabelle 1: Klebeignung einiger wichtiger Thermoplaste

Tabelle 1 zeigt die Klebeignung einiger wichtiger Thermoplaste. Diese Tabelle gibt nur einen allgemeinen Überblick, ohne spezielle Formulierungen mit zu erfassen. Die Tabelle gilt nur, wenn die Oberflächen nicht durch Trenn- und Gleitmittel und ähnliches verunreinigt sind. Duomere gelten generell als gut klebbar. Oberflächenverunreinigungen lassen sich bei ihnen durch eine mechanische Vorbehandlung einfach entfernen.

Die Klebflächenvorbehandlung ist ein zusätzlicher Arbeitsgang, der Kosten verursacht und deshalb in der Industrie nur ungern eingesetzt wird. Eine von B. Marwinsky durchgeführte Umfrage /1/ in klebstoffverarbeitenden Betrieben der Feinwerktechnik, der Elektrotechnik und der Elektronik ergab, daß 11% der Betriebe ohne Vorbehandlung kleben, **Bild 2**. Häufig werden einfache Reinigungs- und Entfettungsverfahren zur Klebflächenvorbehandlung eingesetzt. Vorbehandlungen, die zu maximalen Festigkeiten und Alterungsbeständigkeiten führen, wie das Beizen, das Strahlen und die Plasmabehandlung kommen nur selten zur Anwendung. Die gleiche Umfrage ergab aber auch, daß beim Einsatz der Klebtechnik häufig Benetzungs- und Haftungsprobleme auftreten, **Bild 3**. Hieraus folgt, daß die oben aufgeführten Zusammenhänge zwischen Vorbehandlung und Klebfestigkeit vielfach nicht bekannt sind oder unterschätzt werden.

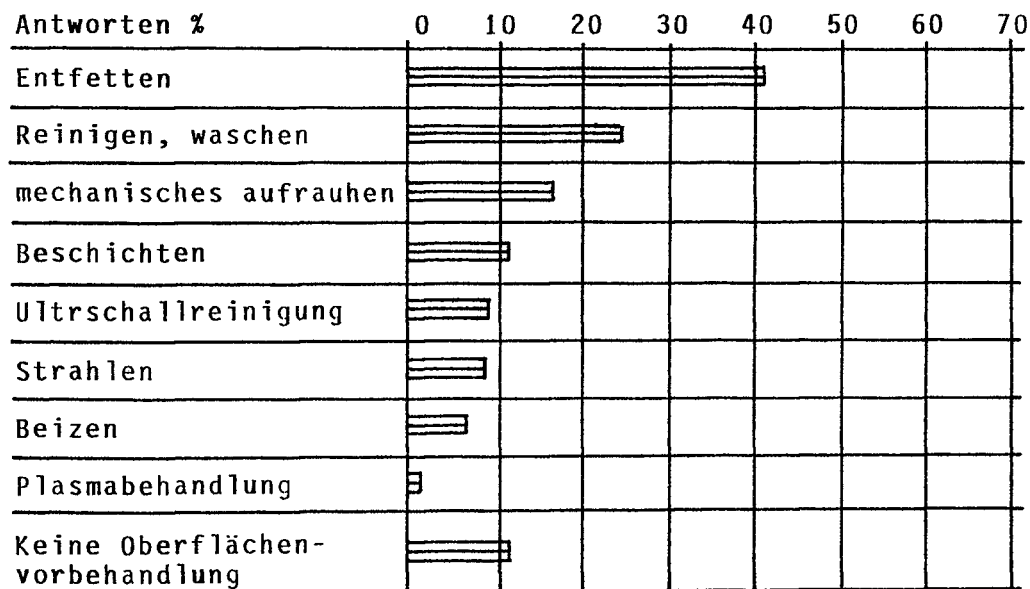


Bild 2: Häufigkeit der in der Industrie eingesetzten Klebflächenvorbehandlungsverfahren /1/

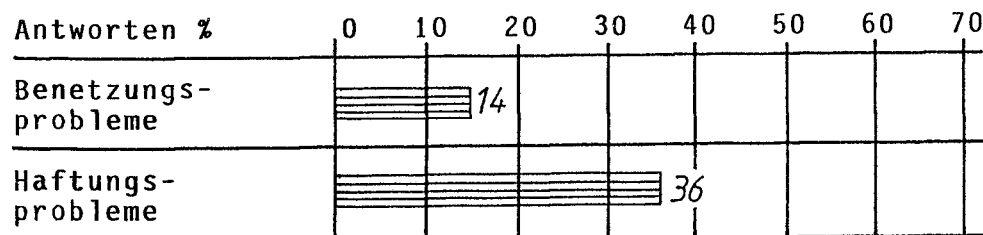


Bild 3: Beim Einsatz des Klebens auftretende Probleme /1/

2 Klebflächenvorbehandlung

Eine Vorbehandlung kann die Oberfläche, wie Bild 4 zeigt, in mehrfachwer Weise verändern. Je nach Art der Oberflächenvorbehandlung kommen eine oder mehrere Veränderungen in Betracht. So kommt es beim Schmirgeln der Oberfläche lediglich zu einer Modifizierung der Topographie: die Oberfläche wird aufgeraut und abgetragen. Die chemische Struktur hingegen bleibt unverändert, wenn davon abgesehen wird, daß durch das Schmirgeln Oberflächenschichten abgetragen werden, die eine andere Struktur als der Grundwerkstoff aufweisen können.

Bei der chemischen Behandlung hingegen bleibt zunächst die Topographie erhalten, während die chemische Struktur der Oberfläche verändert wird. Erst nach einer längeren Behandlungsdauer kann es auch zu Veränderungen der Oberflächentopographie kommen. Die Oberfläche kann durch eine Vorbehandlung auch so verändert werden, daß es zu einer mechanischen Verklammerung zwischen dem Klebstoff und dem Kunststoff kommen kann.

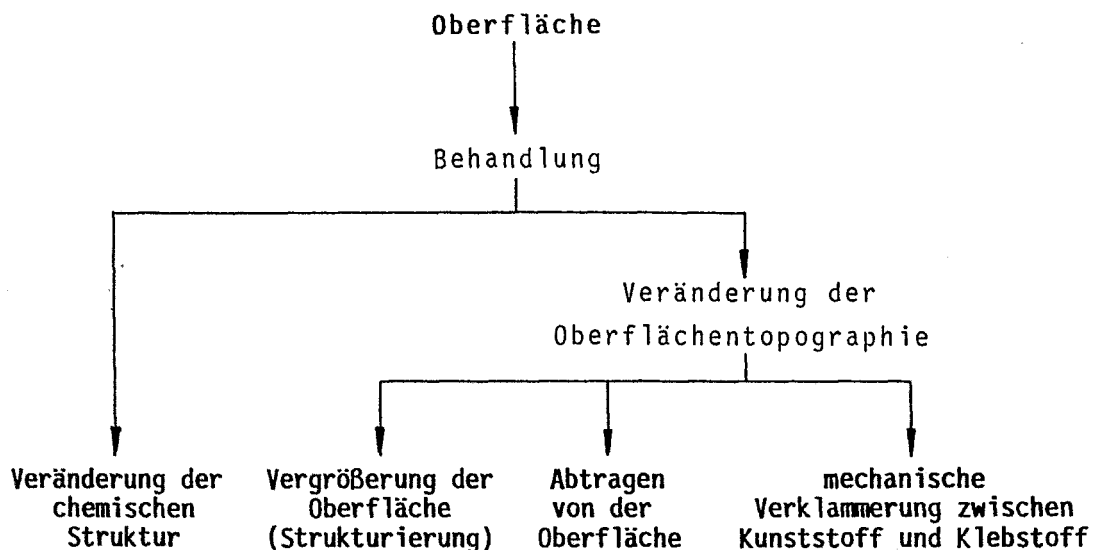


Bild 4: Wirkungsmechanismen bei Klebflächenvorbehandlungen

Derzeit gibt es eine ganze Reihe von Vorbehandlungsverfahren, die für unterschiedliche Anwendungsfälle entwickelt worden sind. Die Verfahren sind in Bild 5 zusammengestellt.

Das Vorbehandlungsverfahren, das angewendet werden soll, ist in erster Linie abhängig von:

- dem zu behandelnden Werkstoff,
- der Ausbildung seiner Oberflächen und
- der erforderlichen Festigkeit und Alterungsbeständigkeit der Verbindung.

Ein weiteres wichtiges Kriterium ist die Integration der Behandlung in den Fertigungsfluß. Zusätzlich müssen die Kosten der Vorbehandlung und eine Reihe weiterer Faktoren berücksichtigt werden, die im nachfolgenden Abschnitt näher behandelt werden.

Reinigen	Lösungsmittel Alkalische Reiniger
Mechanische Vorbehandlung	Schmirgeln Bürsten Strahlen Skelettierte Oberfläche
Chemische Vorbehandlung	Beizen Reaktive Gase
Thermische Vorbehandlung	Gasflamme Plasmabogen
Elektrische Vorbehandlung	Coronaentladung Niederdruckplasma
Beschichten	Metallische Beschichtung Nichtmetallische Beschichtung Anstrich Haftvermittler
Energiereiche Strahlen	UV-Strahlen Elektronenstrahlen Radioaktive Strahlen Laser

Tabelle 5: Klebflächenvorbehandlungsverfahren

Die Auswahl einer Klebflächenvorbehandlung mit Hilfe der Fachliteratur gestaltet sich in vielen Fällen schwierig. In der Literatur ist vielfach lediglich angegeben, daß durch eine Vorbehandlung die Klebfestigkeit gesteigert werden kann. Über die Höhe der Festigkeitssteigerung werden jedoch keine Angaben gemacht. Für POM lassen sich 12 unterschiedliche Vorbehandlungen finden /2/, deren Wirkung jedoch sehr verschieden ist. In Bild 6 sind die Ergebnisse einiger Vorbehandlungen im Vergleich gezeigt.

2.1 Beurteilungskriterien für die Klebflächenvorbehandlung

Bei der Eignungsbeurteilung der einzelnen Vorbehandlungsverfahren für einen bestimmten Anwendungsfall ist eine große Anzahl von Faktoren zu berücksichtigen. Die Beurteilungskriterien sind in Bild 7 dargestellt.

Das wichtigste Kriterium ist, daß die Festigkeit- und Alterungsbeständigkeit erreicht wird, die notwendig ist, damit die Klebverbindung während der Lebensdauer des Produktes die zur Funktion des Bauteiles erforderlichen Kräfte übertragen kann. Da die Anforderung an Festigkeit- und Alterungsbeständigkeit je nach Klebverbindung verschieden sind, muß die Wirksamkeit eines Verfahrens immer in Zusammenhang mit der Klebverbindung gesehen werden.

Die Wirksamkeit einer Vorbehandlung hängt vom Behandlungsverfahren selbst, sowie vom zu behandelnden Werkstoff und

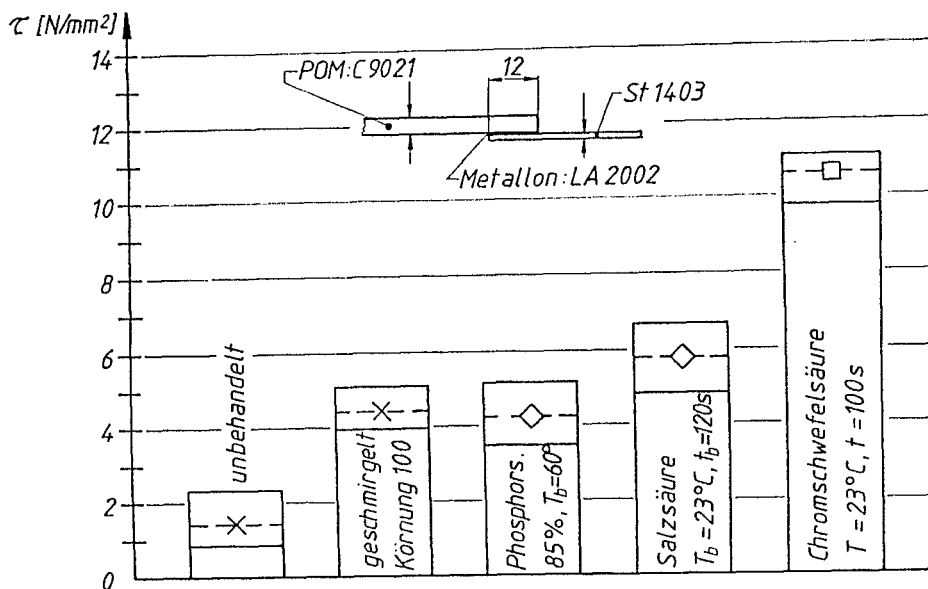


Bild 6: Festigkeitssteigerung vom POM-Metall-Kleilverbindungen durch unterschiedliche Vorbehandlung des POM

seinem Oberflächenzustand ab. Während der Liegezeit, der Zeit zwischen dem Ende der Vorbehandlung und dem Klebstoff- oder Primerauftrag kann sich die durch die Vorbehandlung erreichte Aktivierung der Oberfläche wieder vermindern. Das muß bei fertigungsbedingten Liegezeiten berücksichtigt werden.

Bei der Beurteilung der Wirksamkeit der Verfahren gilt es weiter zu beachten, daß bisher fast ausschließlich Aussagen bekannt sind, die im Kurzzeitversuch ermittelt wurden. Diese Angaben können zur Dimensionierung von Klebverbindungen im allgemeinen nicht verwendet werden, weil sich das Langzeitverhalten von Klebverbindungen sowohl bei statischer als auch bei dynamischer Belastung wesentlich von der Kurzzeitfestigkeit unterscheidet.

Die Einsatzmöglichkeiten eines Vorbehandlungsverfahrens werden durch die Form der zu behandelnden Teile eingeschränkt. So kann beispielsweise mit dem Coronaverfahren nur an solchen Stellen behandelt werden, die für die Elektrode zugänglich sind. Andererseits kann es aus unterschiedlichen Gründen wichtig sein, daß nicht die gesamte Oberfläche behandelt wird, sondern nur ein kleiner Teil.

Die Vorbehandlung muß rückwirkungsfrei in bezug auf die Alterungsbeständigkeit der Verbindungen sein. D.h. sie sollte die Alterungsbeständigkeit der Verbindungen nicht nachteilig beeinflussen. So wurde beim Beizen von faserverstärkten Teilen beobachtet, daß Säure, die beim Beizen in das Bauteil eindiffundierte, durch spätere Rediffusion in den Adhäsionsbereich diesen zerstörte, /3/.

Es ist darauf zu achten, daß durch die Vorbehandlung die Teile nicht geschädigt werden. So können beim Beizen von

Wirksamkeit	<ul style="list-style-type: none">- erforderliche Festigkeit und Alterungsbeständigkeit<ul style="list-style-type: none">Zeitstandsfestigkeit (statische Last)dynamische Festigkeit- Zugänglichkeit<ul style="list-style-type: none">geformte FlächenHinterschneidungenSpalten und BohrungenSacklöcherpartielle Behandlung- Rückwirkungsfrei in Bezug auf die Alterungsbeständigkeit
Beeinträchtigung der Teile	<ul style="list-style-type: none">- Aussehen- Beschädigung, z.B. Spannungsrisse- Nachfolgende Arbeitsgängen, z.B. Schweißbarkeit
Stückzahl und Automatisierbarkeit	
Verfahrensdurchführung	<ul style="list-style-type: none">- Aufwand (z.B. Beizbadansatz)- Aufwand für Vor- und Nachbehandlung- Dauer der Behandlung<ul style="list-style-type: none">Vorbehandlung (z.B. Reinigen)BehandlungNachbehandlung (z.B. Trocknen)- Kontinuierliches oder diskontinuierliches Verfahren
Verfahrenssicherheit	<ul style="list-style-type: none">- Überwachbarkeit- Reproduzierbarkeit
Arbeitssicherheit	<ul style="list-style-type: none">- Belästigung oder Gefährdung des Bedienpersonals- Beeinträchtigung der Anlagen und benachbarter Arbeitsprozesse- Gefahr bei unvorhergesehenem Stillstand
Umweltfreundlichkeit	<ul style="list-style-type: none">- Abfall- und Nebenprodukte nach Art und Menge- Entweichen von Schadstoffen
Kosten	<ul style="list-style-type: none">- Investitionskosten- Raumkosten (Platzbedarf)- Betriebskosten- Bedienkosten- Behandlungsdauer- Ausnutzung (Eignung für mehrere Werkstoffe)

Bild 7: Bewertungskriterien für Klebflächenvorbehandlungsverfahren

Kunststoffteilen Spannungsrisse auftreten. Weiterhin darf ein Bauteil in seinen sichtbaren Bereichen nicht in seiner optischen Qualität beeinträchtigt werden. Auch sollten nachfolgende Arbeitsvorgänge durch die Vorbehandlung nicht behindert werden. Beispielsweise kann die Coronabehandlung die Schweißbeignung von Folien vermindern /4/.

Führen mehrere Vorbehandlungsverfahren zu klebtechnisch einwandfreien Verbindungen, so ist das Verfahren zu wählen, welches am besten in die vorhandene Fertigung integriert werden kann und dabei die geringsten Kosten verursacht. Hierbei spielt die zu behandelnde Stückzahl und die Automatisierbarkeit des Verfahrens eine große Rolle. In die Auswahl gehen auch der Verfahrensaufwand und die Verfahrenssicherheit ein. Natürlich dürfen auch die Gesichtspunkte der Arbeitssicherheit und des Umweltschutzes nicht vernachlässigt werden.

2.2 Charakterisierung der Klebflächenvorbehandlung

In den folgenden Abschnitten werden die einzelnen Vorbehandlungsverfahren näher vorgestellt. In einem Bild sind sie jeweils kurz charakterisiert. Die Darstellung erfolgte so, daß ein Vergleich der Verfahren untereinander möglich ist.

Auf eine Aussage über die Wirksamkeit der Verfahren wurde verzichtet, da alle Verfahren zum Vorbehandeln eingesetzt werden und somit wirksam sind. Vergleiche der Wirksamkeit sind bei der großen Zahl der eingesetzten Verfahren, Werkstoffe und Klebstoffe, sowie den unterschiedlichen Anforderungen an die Verbindungen nur schwer möglich. Wenn für einen konkreten Anwendungsfall mehrere Vorbehandlungsverfahren in Betracht kommen, so müssen die Ergebnisse der Vorbehandlung miteinander verglichen werden.

Bei den Angaben zur Behandlungszeit wurde die Gesamtdauer der Behandlung einschließlich gegebenenfalls notwendiger Vor- und Nachbehandlungen gewertet. Dementsprechend muß beispielsweise bei einem Haftvermittlerauftrag eine lange Behandlungszeit angegeben werden. Der Auftrag des Haftvermittlers selbst ist zwar kurzfristig durchgeführt, jedoch ist vorher eine Reinigung der Teile erforderlich und nach dem Haftvermittlerauftrag die Trocknung der Teile. Eine analoge Betrachtungsweise wurde auch bei der Bewertung des Platzbedarfs, der Investitionen und der Betriebskosten angewendet.

3 Reinigen

Ein einfaches Vorbehandlungsverfahren ist die Reinigung der Oberfläche von anhaftenden Stoffen, die die Haftung zwischen Klebstoff und Kunststoffoberfläche beeinträchtigen. Zur Reinigung werden häufig Lösungsmittel eingesetzt. Bei der Auswahl des Lösungsmittels ist darauf zu achten, daß das Kunststoffteil durch das Lösungsmittel nicht angelöst wird, wo-

durch das Aussehen der Teile beeinträchtigt wird. Neben Lösungsmitteln können auch alkalische Reiniger eingesetzt werden.

Der Reinigungsvorgang kann auf unterschiedliche Weise durchgeführt werden:

3.1 Reinigen durch Abwischen mit einem Lappen

Mit einem Lappen, der mit Reinigungsmittel getränkt ist, wird die Oberfläche abgewischt. Eine vollständige Reinigung ist so praktisch nicht möglich, da erst nach mehrmaligem Wechsel des Lappens die Oberfläche sauber ist. Es ist darauf zu achten, daß das Reinigungsmittel durch den Lappen an die Haut der Hand gelangen kann. Es sollten daher Handschuhe verwendet werden.

3.2 Reinigen durch Tauchentfetten

Hier wird das Fügeteil in ein Reinigungsbad eingetaucht und hin- und herbewegt. Auf der Oberfläche des Tauchbades bildet sich ein Schmutzfilm. Diese Schmutzschicht legt sich beim Herausziehen des entfetteten Teiles wieder auf die Oberfläche. Außerdem verschmutzt das Bad mit der Zeit: Schmutzreste bleiben somit nach dem Abdunsten des am Fügeteil anhaftenden Reinigungsmittels an der Fügeteiloberfläche zurück. Nach dem Entfetten sollte daher noch einmal mit frischem Lösungsmittel nachgespült werden. Die Reinigungswirkung kann durch eine zusätzliche mechanische Reinigung durch Bürsten etc. verstärkt werden.

3.3 Reinigen in der Ultraschallentfettung

Das Verfahren ergibt eine gute Reinigungswirkung, da die Wirkung des Reinigungsmittels durch die mechanische Wirkung des Ultraschalls unterstützt wird.

3.4 Spritzentfetten

Das Reinigungsmittel wird auf das Fügeteil gespritzt. Die Verunreinigungen werden durch die mechanische Wirkung des Strahles abgelöst und weggeschwemmt. Durch den Druck des Strahles wird die Reinigungswirkung verbessert. Es sollte zumindest zum letzten Abspülen sauberes Reinigungs- oder Spülmittel verwendet werden.

3.5 Reinigen mit Reinigungssprays

Hier handelt es sich um ein Spritzentfetten mit geringem Druck, das häufig jedoch nur mangelhaft durchgeführt wird.

Eine gute Reinigungswirkung wird nur dann erzielt, wenn das Lösungsmittel vom Teil abläuft und der anhaftende Schmutz dadurch weggeschwemmt wird.

3.6 Reinigen mit Dampfentfettung

Diese Reinigungsart dürfte für Kunststoffe kaum infrage kommen, da sich wegen der geringen Wärmekapazität der Kunststoffe, nur wenig Lösungsmittel auf den Teilen niederschlägt und die Reinigungswirkung somit gering ist.

4 Mechanische Vorbehandlung

Bild 8 gibt einen Überblick über die mechanischen Vorbehandlungsverfahren inklusive der sogenannten skelettiierten Oberfläche.

Bei der mechanischen Vorbehandlung wird die Oberfläche der Fügeteile im Bereich der Klebfläche mehr oder weniger stark mechanisch abgetragen. Dies kann durch Schmirgeln, Bürsten oder Strahlen geschehen. Verunreinigungen wie Formtrennmittel usw., die mit der ursprünglichen Oberfläche des Werkstückes fest verbunden sind und die Haftung eines Klebstoffes beeinträchtigen, werden so mechanisch vom Kunststoffteil entfernt. Primär tritt dadurch keine Veränderung der chemischen Struktur der Oberfläche ein. Eine derartige Veränderung kann sich jedoch ergeben, wenn bei inhomogen aufgebauten Kunststoffteilen die Oberfläche eine andere Zusammensetzung hat, als die nach der Behandlung vorliegenden Werkstoffbereiche.

Während sich die chemische Struktur durch die mechanische Vorbehandlung nur wenig verändert, wird die Oberfläche stark strukturiert. Dadurch kommt es zu einer um ein mehrfaches vergrößerten Oberfläche. Allein durch diese vergrößerte Oberfläche ergibt sich eine bessere Haftung. Gleichzeitig werden auch Möglichkeiten für eine mechanische Verklammerung des Klebstoffes an der Fügeteiloberfläche geschaffen.

Bei faserverstärkten Werkstoffen wird die Oberfläche nur durch den Matrixwerkstoff gebildet. Die Fasern liegen unter einer Matrixschicht. Bei der mechanische Vorbehandlung wird zunächst lediglich die Matrix angerauht. Wird stärker aufgerauht, so werden die Fasern freigelegt. Freiliegende Fasern brechen jedoch aufgrund der mechanischen Bearbeitung ab, so daß immer nur kurze Faserstümpfe aus der Matrix herausragen. Eine Unterstützung der Haftung Klebstoff-Matrix durch ein Einbetten der Fasern in den Klebstoff, ist somit praktisch nicht möglich.

Durch die mechanische Vorbehandlung entstehen Stäube, die sich nachteilig auf Mensch und Umwelt auswirken können. So können die auftretenden Verschmutzungen für benachbarte Fertigungseinrichtungen und Arbeitsabläufe störend sein. Daher

wird das Strahlen immer in Strahlkabinen vorgenommen. Um große Flächen ohne Kabine strahlen zu können, wurde das sogenannte Vakublastverfahren entwickelt. Hier ist die Strahldüse mit einer Manschette umgeben die bis auf das Werkstück reicht. Zwischen der Manschette und der Strahldüse befindet sich ein ringförmiger Spalt. Ein in diesem Spalt herrschender Unterdruck saugt das Strahlgut samt der abgetragenen Oberflächenteilchen ab. Trotz dieser Einrichtung muß sowohl hier, als auch beim Strahlen in einer Kammer, mit einer gewissen Verunreinigung der Umgebung durch Staub gerechnet werden.

Bei der Vorbehandlung von glasfaserverstärkten Kunststoffteilen können die Glasfaserreste zu einer Gefährdung für den Menschen führen.

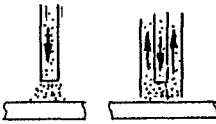
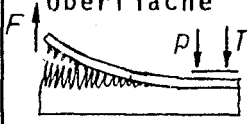
	mechanische Vorbehandlung		
	Schmirgeln Bürsten	Strahlen 	skelettierte Oberfläche 
Geeignete Werkstoffe	Metall, Kunststoffe, Glas Keramik		Thermoplaste
Form der Teile	eben, zylindrische Teile	Formteile, nur dickere Teile	eben, zylindrische Teile
Behandlungszeit	kurz-mittel		kurz
Verfahren	diskontinuierlich, Nachreinigung		diskontinuierlich
Verfahrenssicherheit	Schleif- und Strahlmittel-überwachen		gleichmäßiger Andruck
Verfahrensdurchführung	einfach		
Arbeitssicherheit und Umweltschutz	Staubbildung, Stäube können karzinogen sein		gut
Investitionen	sehr gering	mittel	
Platzbedarf	sehr gering	mittel	
Betriebskosten	gering	mittel	

Bild 8: Mechanische Vorbehandlung; (1) Strahlen, (2) Vakublastverfahren

Nach der Vorbehandlung muß der am Fügeteil anhaftende Staub durch einen Reinigungsvorgang entfernt werden. Dies erfolgt in vielen Fällen durch die Reinigung mit Lösungsmitteln. Bei faserverstärkten Kunststoffen sollte der Staub jedoch besser mit sauberer Luft abgeblasen werden, da die Faser- und Matrixreste an den herausragenden Faserresten hängenbleiben und eine Trennschicht bilden können /5/.

Bei der Durchführung der Verfahren sollte darauf geachtet werden, daß immer nur sauberes Schmirgelleinen, saubere Bürsten und frisches bzw. gereinigtes Strahlmittel verwendet werden.

Die Wirkung einer mechanischen Vorbehandlung ist je nach behandeltem Kunststoff unterschiedlich. Besonders gut geeignet ist sie bei den Kunststoffen, die gut klebgeeignet sind und bei denen lediglich die Oberfläche antiadhäsiv ausgebildet ist. Das Entfernen dieser Oberfläche führt in Verbindung mit der Oberflächenvergrößerung zu einer maximalen Klebfestigkeit.

Bei den schlecht klebgeeigneten Kunststoffen kann zwar ebenfalls eine Steigerung der Klebfestigkeit festgestellt werden, die maximale Klebfestigkeit wird so jedoch nicht erreicht. Bild 6 zeigt die Festigkeitssteigerung durch Schmirgeln für das schlecht klebgeeignete POM. Das gilt auch für glasfaserverstärkte Thermoplaste, wenn der Matrixwerkstoff schlecht klebgeeignet ist. Die Klebfestigkeiten liegen hier allerdings auf einem höheren Niveau. Bei den angesprochenen Kunststoffen kann die maximale Klebfestigkeit nur dann erreicht werden, wenn die Werkstückoberfläche in ihrer chemischen Struktur verändert wird.

5 Skelettierte Oberfläche

Bei der so genannten skelettierten Oberfläche handelt es sich um ein neuentwickeltes patentrechtlich geschütztes Verfahren. Zur Vorbehandlung eignen sich nur Thermoplaste, die in der Lage, sind unter entsprechenden Bedingungen, Fäden zu ziehen. Das Verfahren führt zu hohen Festigkeiten und ist anderen Vorbehandlungsverfahren ebenbürtig, Bild 9.

Zur Vorbehandlung wird ein Gewebe mit Druck und Wärme auf die Fügeteiloberfläche aufgebracht. Die Temperatur ist so zu führen, daß sich das Gewebe in die Oberfläche eindrückt. Der Kunststoff dringt dabei in die Gewebezweischenräumen ein und haftet durch einen Schmelzklebprozeß am Gewebe selbst. Während sich die Oberfläche noch in einem teigigen Zustand befindet, wird das Gewebe abgezogen. Hierbei bildet sich zunächst eine feine Fadenstruktur. Die Fäden zerreißen bei fortschreitendem Anheben des Gewebes. Im Bereich dieser zerrissenen Fäden ist eine verbesserte Klebbarkeit vorhanden. Die Ursachen hierfür sollen an dieser Stelle nicht diskutiert werden. Sie können in /6/ nachgelesen werden.

Die Fügeteile können unmittelbar nach der Vorbehandlung weiterbearbeitet werden. Die Behandlungsdauer ist relativ kurz. Das Verfahren ermöglicht eine partielle Behandlung von Oberflächenteilen.

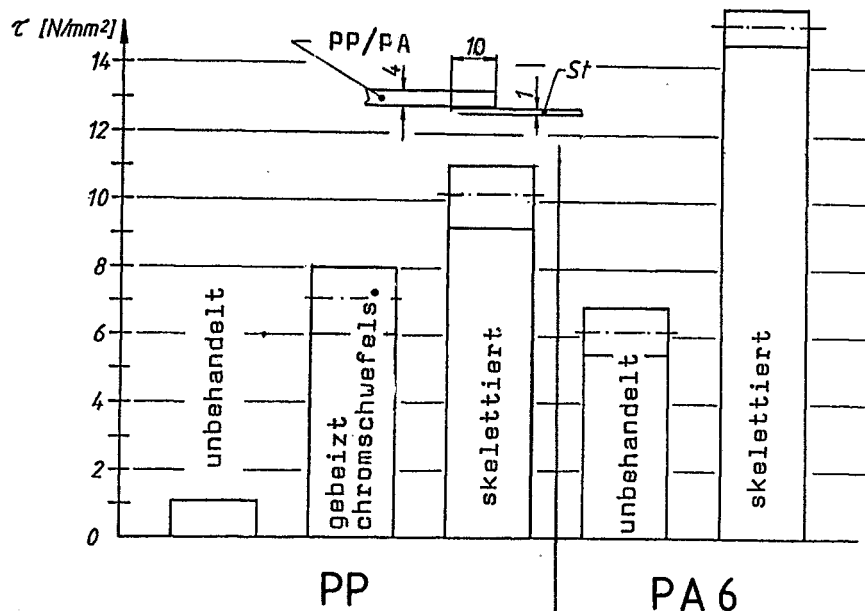


Bild 9: Klebfestigkeit von PP-Stahl und PA-Stahl-Klebverbindungen mit Epoxidharz nach verschiedenen Vorbehandlungen der Kunststoffteile /18/

6 Beizen

Die Kurzcharakteristik der chemischen Vorbehandlungsverfahren zeigt Bild 10. Das Beizen hat sich als ein sehr wirksames Klebflächenbehandlungsverfahren erwiesen, mit dem sich sowohl die Anfangsfestigkeit als auch die Langzeitbeständigkeit von Klebverbindungen beträchtlich steigern läßt.

Der Beizvorgang kann zu sichtbaren Veränderungen der Oberfläche führen. Der Glanz und/oder die Farbe der gebeizten Oberfläche können sich verändern. In sichtbaren Bereichen von Fügeteilen ist in diesen Fällen von der Anwendung des Beizens abzuraten, da es der beabsichtigten hohen optischen Qualität des Werkstückes abträglich ist.

Durch das Beizen können bei spannungsrißanfälligen Werkstoffen Spannungsrisse ausgelöst werden, die die Funktionsfähigkeit und das Aussehen der Teile beeinträchtigen. Abhilfe kann durch Tempern der Kunststoffteile oder durch Verwendung eines anderen Beizbades geschaffen werden.

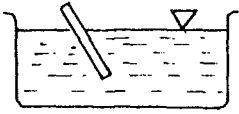
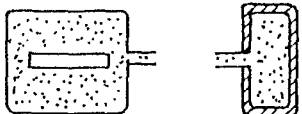
	chemische Vorbehandlung	
	Beizen 	reaktive Gase 
Geeignete Werkstoffe	Metalle, Glas Kunststoffe	Kunststoffe
Form der Teile	Formteile, Probleme in engen Spalten	Formteile, Hohlkörper
Behandlungszeit	lang	keine Angabe
Verfahren	diskontinuierlich mit Spülen und Trocknen	diskontinuierlich
Verfahrenssicherheit	Beizbadüberwachung, Spannungsrisse	Gasüberwachung
Verfahrensdurchführung	aufwendig	einfach
Arbeitssicherheit und Umweltschutz	Gefahr durch Bäder und deren Dämpfe, Beizbadbeseitigung	Gefahr durch entweichende Gase, Restgase
Investitionen	gering - mittel	mittel
Platzbedarf	mit Spülen und Trocknen: hoch	gering - mittel
Betriebskosten	hoch	mittel

Bild 10: Kurzcharakteristik der chemischen Vorbehandlungsverfahren

6.1 Verfahrensablauf

Die zu behandelnden Teile werden in eine Beizflüssigkeit eingetaucht, es kommt zur Reaktion zwischen dem Beizmittel und der Oberfläche. Bei Kunststoffen wird die Werkstückoberfläche mehr oder weniger stark zersetzt. Gleichzeitig kann es zur Oxydation der Oberfläche und zu einer Anlagerung von Substanzen des Beizmittels an der Oberfläche kommen.

Der Ablauf der Reaktion hängt vom Beizmittel, von der zu behandelnden Oberfläche und von der Verfahrensführung ab. Beispielsweise wurde beim Beizen von PE in Chromschwefelsäure keine mit dem bloßen Auge sichtbare Veränderung der Oberfläche beobachtet. Demgegenüber ist beim Beizen von POM in

Chromschwefelsäure ein deutlich sichtbarer Abtrag von der Oberfläche festzustellen. Bei der Zersetzung der Kunststoffoberfläche können sich toxische Produkte bilden. So zerfällt POM, auch als Polyformaldehyd bezeichnet, beim Beizen in Chromschwefelsäure in sein Monomer Formaldehyd. Für dieses Gas ist ein MAK-Wert festgelegt worden.

Bild 11 zeigt den Einfluß der Behandlungsdauer auf die Klebfestigkeit und die Veränderung der Oberfläche beim Beizen von POM nach dem Satiniervorgang. Der hier dargestellte Zusammenhang zwischen Behandlungsdauer und Klebfestigkeit wird in ähnlicher Form auch beim Beizen anderer Werkstoffe mit anderen Beizmitteln beobachtet.

Nach einem anfänglichen mehr oder weniger steilen Anstieg der Klebfestigkeit wird ein Plateau mit der maximal möglichen Klebfestigkeit erreicht. Mit dem Festigkeitsanstieg geht eine Strukturierung der Oberfläche einher. Eine verlängerte Beizdauer führt zu einem Abfall der Klebfestigkeit. Die Ursache hierfür dürfte in einer immer stärkeren Zerstörung der Oberfläche durch das Beizmittel zu suchen sein. Eine stark zerstörte Oberfläche haftet nur noch schlecht am Werkstück. Der Bruch der Verbindung erfolgt in der zerstörten Oberfläche.

Der Abtrag von der Oberfläche durch das Beizen ist im gezeigten Fall gering. Andere Beizmittel können jedoch zu einem beträchtlichen Werkstoffabtrag führen.

Eine erhöhte Temperatur des Beizbades verkürzt im allgemeinen die zur Erreichung der maximalen Klebfestigkeit benötigte Beizdauer. Zum Teil kann auch gleichzeitig eine erhöhte Klebfestigkeit festgestellt werden. Eine erhöhte Beizbadtemperatur kann allerdings auch dazu führen, daß Dämpfe des Beizbades in die Absaugung gelangen und dort wieder kondensieren. Das Kondensat führt dann gegebenenfalls zur Zerstörung der Absauganlage.

Beim Beizen ist darauf zu achten, daß das Beizmittel nicht in das gebeizte Teil eindiffundieren kann. Eine nach dem Kleben erfolgte Rückdiffusion an die Oberfläche, die jetzt die Adhäsionszone darstellt, kann zur Zerstörung des Adhäsionsbereiches führen. Der beschriebene Vorgang wurde beim Beizen von CFK mit Salpetersäure beobachtet, /3/.

6.2 Beizmittel

Das Beizmittel ist auf die zu behandelnde Oberfläche und die benötigte Klebfestigkeit abzustimmen. Bei der Auswahl ist darauf zu achten, daß die unterschiedlichen Beizmittel zu verschiedenen Klebfestigkeiten führen. Die Beizmittelauswahl anhand von Literaturangaben gestaltet sich schwierig, da meistens keine Angaben zur max. möglichen Klebfestigkeit gemacht werden. Es ist daher häufig notwendig, durch eigene Versuche die mögliche Klebfestigkeit selbst zu ermitteln.

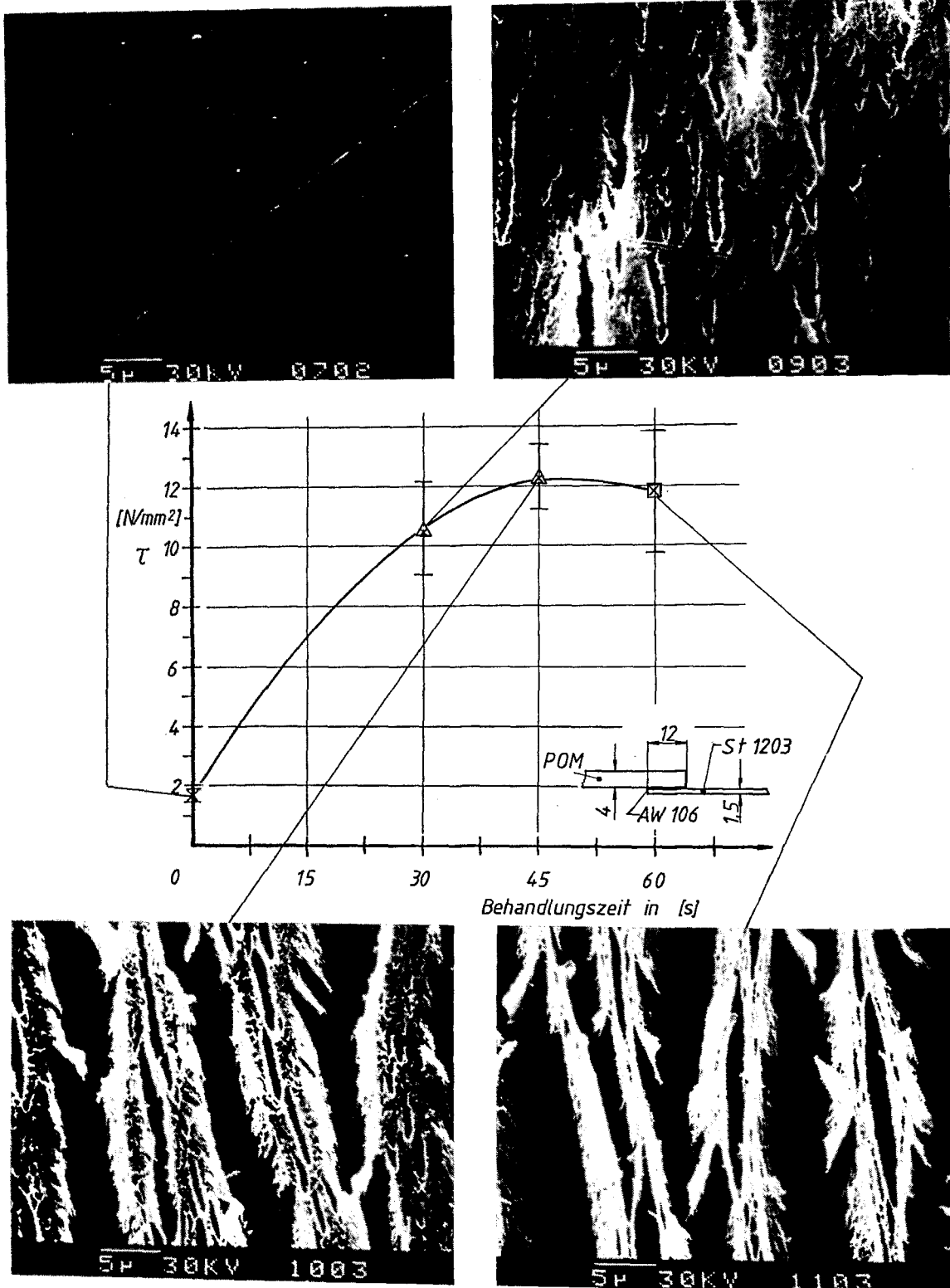


Bild 11: Klebfestigkeit und Oberflächenstruktur von POM-Teilen in Abhängigkeit von der Beizdauer im Satinierbad

Für die jeweiligen Oberflächen stehen eine ganze Reihe von unterschiedlichen Beizmitteln zur Verfügung. Neben reinen Säuren und Säuregemischen unterschiedlichster Zusammensetzung kommen auch Lösungsmittelgemische und andere Bäder mit zum Teil exotischen Zusammensetzungen zur Anwendung. Beispielsweise wird zum Beizen von PTFE ein Beizbad verwendet, welches unter anderem metallisches Natrium enthält.

Das Beizmittel verbraucht sich mit der Zeit, da es an der Oberfläche der zu behandelnden Teile umgesetzt wird; die Beizwirkung läßt nach. Aus diesem Grunde ist eine Beizbadüberwachung notwendig. Ist die Wirkung des Bades nicht mehr ausreichend, so muß es regeneriert oder beseitigt werden. Bei der Beseitigung der Bäder sind die entsprechenden Abfallbestimmungen zu beachten. Es ist nicht zulässig, verbrauchte Bäder in die Kanalisation zu schütten.

Beim Ansetzen der Beizbäder ist das vorgegebene Mischungsverhältnis der einzelnen Komponenten genau einzuhalten, da Beizbäder mit abweichender Zusammensetzung zu einer verminderten Klebfestigkeit führen können. Es ist weiterhin darauf zu achten, daß bei der Verwendung von Chemikalien die entsprechenden Sicherheitsvorschriften sowie die zweckmäßige Abfolge des Mischvorganges eingehalten werden, da abweichendes Vorgehen zu unbeabsichtigten Reaktionen führen kann.

Da viele Beizmittel toxisch sind, muß darauf geachtet werden, daß es zu keiner Beeinträchtigung von Mensch und Umwelt kommt. Zu einer Gefährdung kann es durch herabtropfendes Beizmittel beim Hantieren mit gebeizten Teilen kommen. Weiterhin kann beim Einfüllen des Beizbades und beim Eintauchen der Teile in das Bad Beizmittel herausspritzen. Für geeignete Schutzkleidung und Schutzbrillen muß gesorgt werden.

Einige Beizmittel können von entsprechenden Firmen in kompletter Zusammenstellung bezogen werden. Dadurch kann man sich das Ansetzen der Beize mit Chemikalienbeschaffung und -bevorratung sowie das Mischen ersparen. Es gibt auch Firmen, die das Beizen im Lohnauftrag übernehmen. In diesem Fall muß jedoch abgeklärt werden, ob eine Festigkeitsverminderung durch die transportbedingten Liegezeiten eintritt.

6.3 Vorreinigung

Gegebenenfalls ist vor dem Beizen eine Vorreinigung durchzuführen. Die Vorreinigung kann notwendig sein, um eine Verunreinigung des Beizbades und damit eine Beeinträchtigung der Beizwirkung zu verhindern.

6.4 Nachbehandlung

Nach Ablauf der vorgegebenen Beizdauer wird das Teil aus der Beize herausgenommen. Die anhaftenden Beizmittelreste müssen durch Spülen mit Wasser entfernt werden, um den Beizprozeß definiert abzubrechen. Eine zu lange Beizdauer kann die Klebfestigkeit vermindern.

Gegebenenfalls kann auch noch eine Neutralisation der Oberfläche in einem entsprechenden Bad notwendig sein. So können an der Oberfläche anhaftende Säurereste das Abbinden von Cyanacrylatklebstoffen verzögern oder verhindern. Der Neutralisation folgt dann wiederum ein Spülvorgang.

Die Spülvorgänge erfolgen mit Wasser. Soll eine maximale Oberflächenaktivierung erreicht werden, so ist mit deionisiertem oder destilliertem Wasser zu spülen, da im Leitungswasser enthaltene Bestandteile mit der aktivierten Oberfläche reagieren können und somit einen Teil der durch das Beizen entstandenen Oberflächenaktivierung wieder absättigen. Die Spülwässer sind durch das Beizmittel verunreinigt. Es ist folglich zu prüfen, ob vor einer Einleitung in die Abwasserkanalisation, eine Behandlung der Spülwässer notwendig ist.

Nach dem Spülen müssen die Teile getrocknet werden, da auf nassen Flächen nicht geklebt werden kann. Um Ablagerungen in Form von Trockenflecken auf der Oberfläche zu vermeiden - die Ablagerungen stören die Haftung zwischen Klebstoff und Oberfläche - sollte zumindest der letzte Spülgang mit deionisiertem Wasser erfolgen. Sind die Teile trocken und auf Raumtemperatur abgekühlt, so können sie geklebt werden.

7 Reaktive Gase

Durch eine Behandlung mit reaktiven Gasen wie z.B. Ozon oder Fluor läßt sich die Klebfestigkeit von Kunststoffen verbessern. Dieses Verfahren wird noch relativ wenig angewendet. Ursache hierfür dürfte einerseits sein, daß das Verfahren noch relativ unbekannt ist. Andererseits sind die Gase toxisch, so daß der Umgang mit ihnen nicht unproblematisch ist. Probleme für das Bedienpersonal können durch unbeabsichtigt austretende Gase entstehen.

Vom Behandlungsablauf her ist das Vorbehandeln mit reaktiven Gasen mit dem Beizen vergleichbar. Der Einsatz reaktiver Gase hat jedoch den Vorteil, daß Nachbehandlungen wie Neutralisieren, Spülen und Trocknen nicht notwendig sind. Die Teile können unmittelbar nach der Behandlung geklebt werden.

Zur Vorbehandlung werden die Teile in eine Kammer gelegt, die anschließend mit dem reaktiven Gas gefüllt wird. Ist die notwendige Behandlungsdauer erreicht, so wird das Gas wieder abgepumpt und die Teile können entnommen werden.

Das Verfahren eignet sich auch zur Innenbehandlung größerer Hohlkörper. In diesem Falle wird das Gas direkt in den Hohlkörper eingeleitet. Wenn sichergestellt ist, daß die Hohlkörper dicht sind und kein Gas entweichen kann, dann kann auf eine Behandlungskammer verzichtet werden. In der vorbeschriebenen Weise werden Surfbretter innen mit Ozon vorbehandelt, um beim Ausschäumen eine bessere Haftung zwischen

Schaum und Außenhaut zu bekommen /7/. Die Behandlungsdauer wurde in diesem Fall von der Leistung des Ozongenerators bestimmt, der die notwendige Ozonmenge herstellen mußte. Die Behandlung dauerte 12 min.

8 Thermische Vorbehandlung

Bei der thermischen Vorbehandlung - Kurzcharakteristik der Verfahren in Bild 12 - wird die Oberfläche kurzzeitig aufgeschmolzen und gleichzeitig chemisch verändert (oxidiert). Ein Aufschmelzen allein führt zu keiner verbesserten Haftung /8/. Als Wärmequelle dient bei der Vorbehandlung eine Gas-

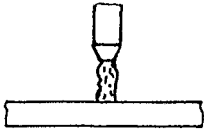
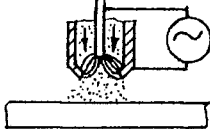
	thermische Vorbehandlung	
	Gasflamme 	Plasmabogen 
Geeignete Werkstoffe	Kunststoffe	
Form der Teile	weitgehend ebene und zylindrische Teile	ebene und zylindrische Teile
Behandlungszeit	sehr kurz	
Verfahren	kontinuierlich	
Verfahrenssicherheit	Schädigung bei Stillstand	Schädigung schon bei kurzem Stillstand
Verfahrensdurchführung	einfach	
Arbeitssicherheit und Umweltschutz	Gefahr durch Hitze, Abgase, Brandgefahr	Gefahr durch Hitze, Brandgefahr
Investitionen	mittel	hoch
Platzbedarf	mittel	
Betriebskosten	mittel	

Bild 12: Kurzcharakteristik der thermischen Vorbehandlung

flamme oder ein Plasmabogen. - Der Plasmabogen wird zu den thermischen Vorbehandlungen gerechnet, weil mit hohen Temperaturen gearbeitet wird.- Die ursprünglich hochglänzende Oberfläche der Kunststoffteile ist, aufgrund des Aufschmelzens, nach der Behandlung mattiert.

Über die Behandlung mit dem Plasmabogen ist bisher wenig bekannt. Die auftretenden sehr hohen Temperaturen können dazu führen, daß das Verfahren nur schwierig zu handhaben ist. Die folgenden Ausführungen beschränken sich auf das Beflammen.

Bei der Vorbehandlung von ebenen Flächen (Folien) ist das Beflammen weitgehend durch die Coronabehandlung verdrängt worden. Da mit der Flamme jedoch auch Formteile behandelt werden können, hat sich hier ein Anwendungsgebiet erhalten. Das Haupteinsatzgebiet liegt jedoch weniger beim Kleben, sondern vielmehr beim Vorbehandeln zum Lackieren. Bei der Vorbehandlung von Formteilen (Flaschen) zum Bedrucken können bis zu 10 000 Teile pro Stunde beflammt werden /9/.

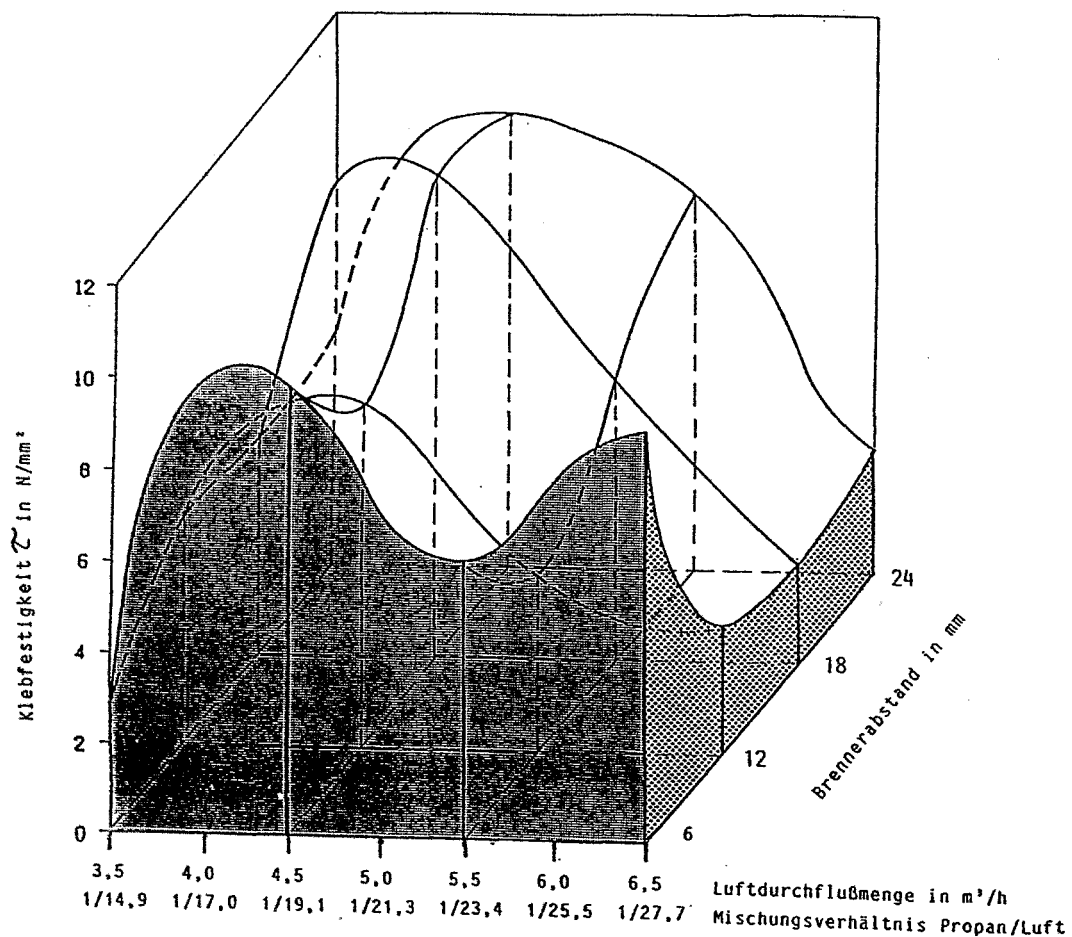


Bild 13: Einfluß des Brennerabstandes und der Gaszusammensetzung auf die Klebfestigkeit von PP-Stahl-Klebeverbindungen mit Polyurethanklebstoff /8/

Die Haupteinflußfaktoren auf die Haftfestigkeit sind:

- Flammentemperatur (Flammengröße und - abstand)
- Gaszusammensetzung
- Behandlungsgeschwindigkeit

Ein großer Vorteil des Beflammens ist, daß die Vorbehandlungsanlage sehr einfach aufgebaut und somit einfach zu warten und zu überwachen ist. Aus Sicherheitsgründen sollte der Brenner der Anlage mit einer Sicherheitszündung ausgerüstet sein. Durch eine derartige Anordnung wird verhindert, daß nach einem unbeabsichtigten Verlöschen der Flamme Gas ausströmt.

Der Prozeß ist so zu fahren, daß die Oberfläche behandelt wird, ohne daß die Kanten der Teile anschmelzen und ihre Form verändern. Die Wirkung des Beflammens kann für bestimmte Anwendungen durch den zusätzlichen Einsatz von Haftvermittlern noch verbessert werden.

9 Elektrische Vorbehandlung

Zu den elektrischen Vorbehandlungsverfahren gehören die Corona- und die Niederdruckplasmabehandlung. Die Kurzcharakteristik dieser Verfahren zeigt Bild 14. Bei beiden Vorbehandlungen entsteht ein Plasma, das mit der Oberfläche von Kunststoffteilen reagiert.

Jeder Stoff kann durch eine entsprechend hohe Energiezufuhr über seine Gasphase in ein Plasma überführt werden. Bei der elektrischen Vorbehandlung erfolgt die Energiezufuhr über die elektrischen Felder. Durch Stoßionisation bildet sich das Plasma.

Unter einem Plasma versteht man ein elektrisch leitendes Gas bestehend aus:

- positiven Ladungsträgern (positiven Ionen),
- negativen Ladungsträgern (freien Elektronen),
- elektrisch neutralen Atomen,
- elektrisch neutralen Molekülen,
- und Photonen,

Die Teile eines Plasmas stehen in ständiger Wechselwirkung untereinander. Dabei kommt es zur:

- Anregung
- Ionisation
- Dissoziation
- Rekombination
- Frei-Frei-Übergängen und zur
- Strahlungsemission intensiver elektromagnetischer Strahlung (vom infraroten über den sichtbaren, bis zum ultravioletten Bereich).

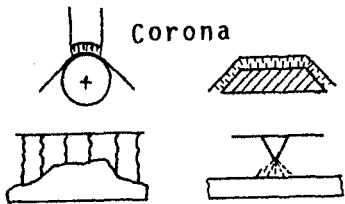
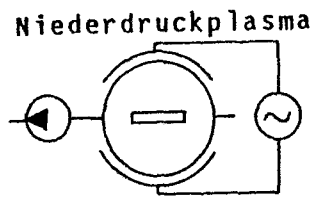
	elektrische Vorbehandlung	
	 <p>Corona</p>	 <p>Niederdruckplasma</p>
Geeignete Werkstoffe	Metall, Kunststoff Papier	Kunststoff, Glas, Metall?
Form der Teile	vorwiegend ebene Teile, mit Spezialelektrode auch Formteile	beliebige Formteile, in engsten Spalten, Hohlkörper
Behandlungszeit	sehr kurz	mittel
Verfahren	kontinuierlich	diskontinuierlich
Verfahrenssicherheit	hoch, Schädigung erst bei sehr langer Behandlungszeit	
Verfahrensdurchführung	einfach	
Arbeitssicherheit und Umweltschutz	Ozonbildung	geringe Abgasmenge giftig?
Investitionen	hoch	
Platzbedarf	mittel	
Betriebskosten	gering	

Bild 14: Kurzcharakteristik der elektrischen Vorbehandlung

Die aktivierten Teilchen des Plasmagases reagieren jedoch nicht nur untereinander, sondern auch mit der Umgebung, z.B. mit den Kunststoffteilen, die im Plasma exponiert sind und rufen Veränderungen an den Oberflächen hervor.

Die bei der elektrischen Vorbehandlung entstehenden Plasmen sind wegen der verschiedenen Randbedingungen unterschiedlich ausgebildet. Die Randbedingungen für die Corona- und die Niederdruckplasmavorbehandlung sind in Tabelle 15 dargestellt.

	<u>Corona</u>	<u>Niederdruckplasma</u>
Druck	Normaldruck	Unterdruck
Dichte	Dichte bei Normaldruck	geringere Dichte
Gas	undefiniert (Atmosphäre)	definiertes Gas
Entladung	gerichtet	ungerichtet

Tabelle 15: Unterschiedliche Randbedingungen für Corona- und Niederdruckplasmabehandlung

In Bild 16 ist schematisch der Einfluß des Druckes auf die Temperatur der Plasmateilchen dargestellt. Es zeigt sich, daß niedrige Drücke zu sehr hohen Elektronentemperaturen führen.

Die Vorgänge im Plasma und die Reaktionen des Plasmas mit den im Plasma exponierten Oberflächen sind sehr vielfältig, was eine wissenschaftlich exakte Erklärung der Abläufe erschwert. Bei einer Auswertung der Literatur ergaben sich unterschiedliche und teilweise einander widersprechende Aussagen /2/. Im Folgenden sind die aufgezeigten Phänomene dargestellt.

Die Vorbehandlung führt:

- zur Reinigung der Oberfläche,
- zur Entfernung der für eine Klebverbindung ungeeigneten "weak-boundary-layer" von der Oberfläche,
- zur Degradation der Polymerketten,
- zum Werkstoffabtrag von der Oberfläche,
- zu einem höheren Vernetzungsgrad in den äußeren Bereichen des Kunststoffteiles,
- zur Bildung von Radikalen an der Oberfläche,
- zur Oxidation der Oberfläche,
- zur Änderung der Taktizität der Polymerkette,
- und zur Bildung von Elektreten.

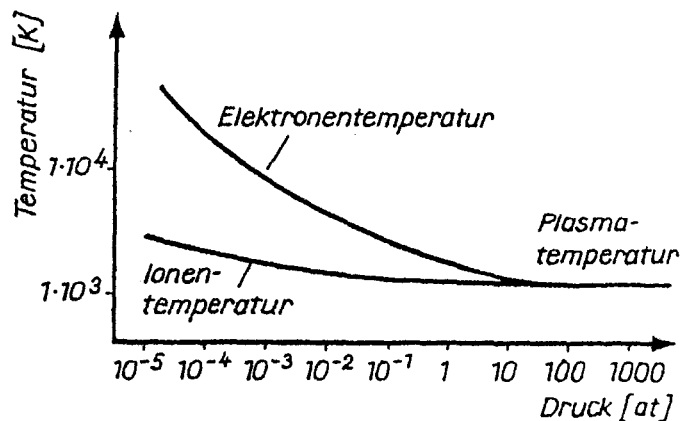


Bild 16: Schematische Darstellung des Einflusses des Druckes auf die Temperatur der Plasmateilchen /16/

10 Coronaentladung

Die Oberflächenvorbehandlung von Kunststoffen mit der Coronaentladung wird derzeit vorwiegend eingesetzt, um Folien zum Bedrucken, Beschichten und Laminieren vorzubehandeln. Die Coronabehandlung zeichnet sich durch außerordentlich kurze Behandlungszeiten aus. Es werden derzeit Behandlungsgeschwindigkeiten bis zu mehreren hundert m/min angewendet. Die Teile können unmittelbar nach der Vorbehandlung geklebt werden. Die Coronabehandlung ermöglicht auch eine partielle Behandlung von Teilen der Oberfläche.

10.1 Verfahrensablauf

Bei der Coronabehandlung werden die zu behandelnden Teile in eine gerichtete elektrische Entladung eingebracht. Die Entladung erfolgt als bläulicher Funkenregen zwischen der Elektrode und der Oberfläche der Kunststoffteile. Diesem Funkenregen, der Corona, verdankt die Coronabehandlung ihren Namen. Bild 17 zeigt den prinzipiellen Aufbau einer Coronavorbehandlungsanlage für Folien.

Durch die Coronaentladung entstehen Ozon und Stickoxide. Diese stellen eine Gefahr für Mensch und Maschine dar. Es ist deshalb notwendig, im Umfeld der Coronaentladung eine Absaugung zu installieren, so daß die zulässigen MAK - Werte nicht überschritten werden.

10.2 Einflußparameter

Der Vorbehandlungseffekt wird neben dem zu behandelnden Werkstück vornehmlich durch

- die Elektrodenbauart,
 - den Elektrodenwerkstoff,
 - den Aufbau der Coronaanlage und durch
 - die Behandlungsenergie, welche sich zusammensetzt aus
 - der Entladungsleistung und
 - der Behandlungsgeschwindigkeit
- beeinflußt.

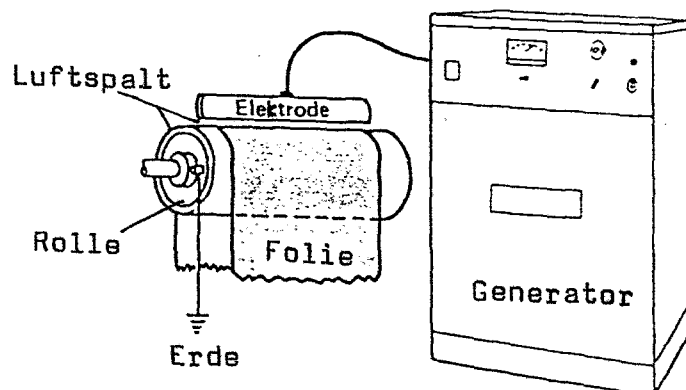


Bild 17: Prinzipieller Aufbau einer Coronabehandlungsanlage für Folien

Bild 18 zeigt den Einfluß der Behandlungsdauer auf die Klebfestigkeit. In Bild 19 ist für verschiedene Elektroden die Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Behandlungsenergie dargestellt.

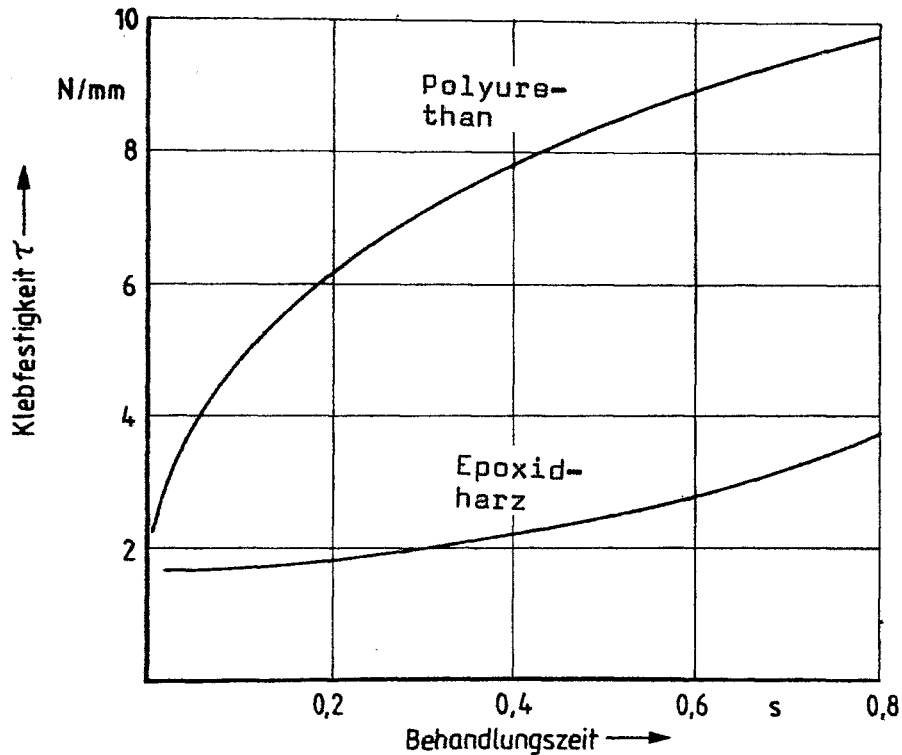


Bild 18: Festigkeit von PP-Stahl-Kleverbindingen in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer der Corona-behandlung /10/

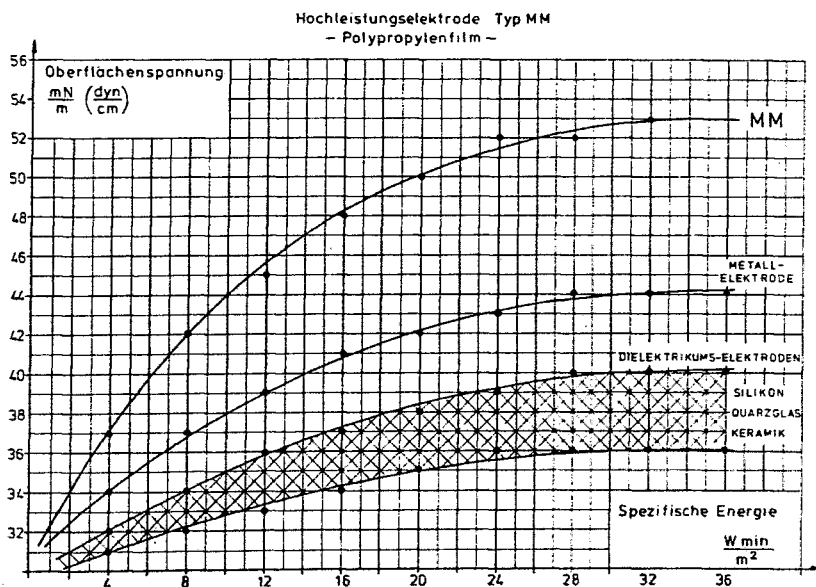


Bild 19: Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Behandlungsenergie und der Elektrode /11/

Die Wirkung einer Coronavorbehandlung wird häufig durch eine Veränderungen der Oberflächenspannung dargestellt. Dabei wird ein Zusammenhang zwischen Benetzbarkeit bzw. Oberflächenspannung und Haftfestigkeit vorausgesetzt. Es muß an dieser Stelle jedoch nachdrücklich darauf hingewiesen werden, daß dieser Zusammenhang nicht gegeben ist. Dies wurde bereits mehrfach gezeigt.

Die maximal einsetzbare Behandlungsenergie pro Elektrode ist begrenzt. So darf bei der Folienbehandlung, infolge zu hoher Behandlungsenergie kein Durchschlag durch die Folie erfolgen. Bei dickeren Teile können zu hohe Behandlungsenergien zu einer Beschädigung der Kanten der Teile führen. Wenn, wegen dieser Leistungsbegrenzung, durch eine einmalige Behandlung die notwendige Haftung nicht erreicht werden kann, so besteht die Möglichkeit, zwei- oder mehrmals nacheinander zu behandeln. Dies kann bei einer entsprechenden Anordnung der Elektroden in einem Arbeitsgang erreicht werden.

10.3 Elektrodenformen

Der Luftspalt zwischen der Elektrode und dem Kunststoffteil muß gleichmäßig sein. Ist dies nicht der Fall, so findet die Entladung vorwiegend an den Stellen mit dem engsten Spalt statt, da ein vergrößerter Luftspalt auch einen größeren Widerstand darstellt. Bei der Behandlung von ebenen Teilen, wie Folien, Platten usw., läßt sich diese Forderung relativ einfach erfüllen. Schwieriger wird es bei Formteilen. Hier muß mit speziellen Elektroden gearbeitet werden.

10.3.1 Formelektrode

Eine Möglichkeit stellt die Formelektrode dar. Die Elektrode wird dem Formteil so angepaßt, daß sich an allen Stellen zwischen dem Teil und der Elektrode ein gleichmäßiger Luftspalt befindet. Weist das zu behandelnde Teil einfache Formen auf, so läßt sich die Formelektrode ebenfalls einfach herstellen. Problematischer ist es bei Bauteilen, die tief und unregelmäßig verformt sind. Bei der Formelektrode muß beachtet werden, daß durch Toleranzschwankungen des Bauteiles die Gleichmäßigkeit des Luftspaltes nicht beeinträchtigt wird.

Bei rotationssymmetrischen Teilen kann die Elektrode als Drahtelektrode der äußeren Form angepaßt werden. Das zu behandelnde Teil rotiert unter der Elektrode. Ähnliches gilt für langgestreckte Profile, die in Längsrichtung keine Formänderungen aufweisen. Hier wird die Elektrode dem Querschnitt des Teiles angepaßt. Das Teil wird durch die Elektrode hindurchgeführt.

10.3.2 Kettenelektrode

Bei der Kettenelektrode bildet ein Kettenvorhang die Elektrode. Die Ketten werden über die zu behandelnde Oberfläche gezogen. In den Bereichen, in denen die Ketten die Oberflä-

che berühren, bildet sich die Corona. Damit alle Bereiche der Oberfläche gleichmäßig behandelt werden, ist es bei entsprechenden Bauformen notwendig, den Kettenvorhang mehrfach in unterschiedlichen Richtungen über das Bauteil zu führen. Diese Bewegungen können auch von einem Roboter ausgeführt werden.

10.3.3 Freistrahlelektrode

Bei der Freistrahlelektrode sorgt eine spezielle elektische Schaltung dafür, daß die Corona von der Elektrode in den Raum strahlt. In diese Corona wird die zu behandelnde Oberfläche hineingeführt. Die Entladungsweite liegt bei etwa 20-30 mm. Werden mehrere dieser Einzelentladungen hinter- und nebeneinander angeordnet, so ist eine flächige Behandlung möglich, /12/. Bei einer anderen Ausführung der Freistrahlelektrode wird die Corona mit Luft aus der Elektrodenhalterung heraus auf die Werkstückoberfläche geblasen, /13/.

10.3.4 Nachführelektrode

Durch eine Nachführeinrichtung wird eine Drahtelektrode der Form des zu behandelnden Körpers angepaßt, /14/.

11 Niederdruckplasmabehandlung

Die Niederdruckplasmatechnologie wird häufig auch als Plasmatechnologie bezeichnet. Dies ist zwar richtig, da mit einem Plasma gearbeitet wird, es sollte jedoch lieber genauer von einer Niederdruckplasma (Ndp) - Technologie gesprochen werden. Zwischen einem bei Normalatmosphäre erzeugtem Plasma und dem Niederdruckplasma bestehen erhebliche Unterschiede. Einen Unterschied zeigt Bild 16.

11.1 Aufbau einer Niederdruckplasmaanlage

In Bild 20 ist der Aufbau einer Niederdruckplasmaanlage schematisch dargestellt. Die Gase werden aus einer Flaschenbatterie über Druckminderer und Durchflußmesser der Prozeßkammer zugeführt. Durch Zusammenschalten zweier Volumenströme ist es möglich, Gasgemische einzuleiten. Das Vakuum in der Kammer wird im allgemeinen mit einer Drehschieberpumpe mit konstantem Fördervolumen erzeugt. In einer elektrischen Schaltung wird ein hochfrequenter Wechselstrom erzeugt, der Hochfrequenzelektroden zugeleitet wird. Zwischen den Elektroden entsteht ein Wechselfeld. Die Anordnung der Elektroden kann je nach Ndp-Anlage unterschiedlich sein. Bei der gezeigten Anlage sind sie als Halbschalen außen um die Kammer herum angeordnet. Bei automatischen Betrieb schaltet eine Uhr am Ende der vorgewählten Behandlungszeit die Hochfrequenz ab.

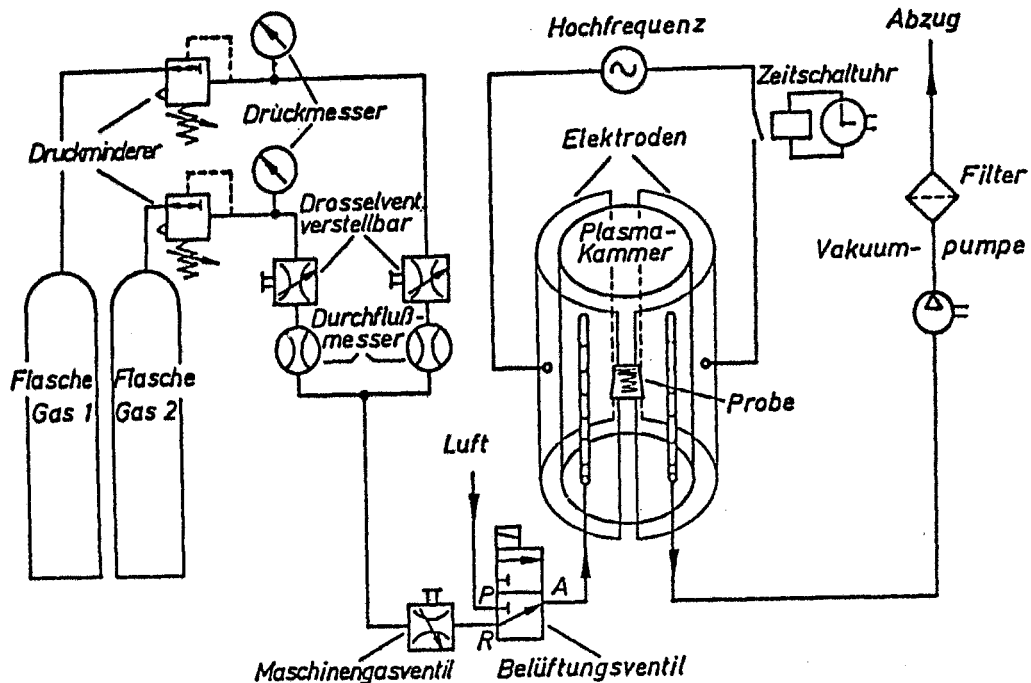


Bild 20: Aufbau einer Niederdruckplasmaanlage

11.2 Ablauf einer Niederdruckplasmabehandlung

Die zu behandelnden Teile werden in die Plasmakammer eingebracht. Größere Teile lagert man zweckmäßigerweise in entsprechenden Vorrichtungen, um zu vermeiden, daß die Teile aneinander anliegen und somit in den Berührungsbereichen nicht oder nur ungenügend behandelt werden. Kleinere Teile lassen sich auch als Schüttgut einbringen. Die Teile werden in diesem Fall in eine Trommel eingegeben. Die Trommel dreht sich während der Behandlung. Dies führt zu einer Umwälzung der Teile in der Plasmakammer und damit zu einer gleichmäßigen Behandlung.

Die Plasmakammer wird nach dem Einbringen der Teile verschlossen und evakuiert. Wenn der minimale Druck erreicht ist, erfolgt bei weiterhin laufender Vakuumpumpe die Einleitung des Prozeßgases. Es wird ein derart hoher Gaszufluß eingestellt, daß der gewünschte Arbeitsdruck erreicht wird.

11.3 Einflußfaktoren

Ausgehend vom Aufbau einer Ndp-Anlage ergeben sich folgende Einflußparameter auf die erreichbare Klebfestigkeit:

- zu behandelnder Werkstoff und dessen Oberflächenzustand,
- Behandlungszeit,
- Gasart,
- Gasdurchsatz,

- Plasmaleistung,
- Erregerfrequenz,
- und der Druck in der Plasmakammer.

Zusätzlich zu diesen Parametern ist eine Beeinflussung der Vorbehandlung durch die Beladung der Kammer möglich. Bei falscher Beladung können abgeschattete Bereiche entstehen, in denen sich das Plasma nicht voll ausbilden kann. Weiterhin ist zu beachten, daß es gegebenenfalls in den Randbereichen der Kammer zu einer schlechteren Behandlung kommen kann.

11.4 Werkstoffabtrag

Die Ndp-behandlung kann zu einem Werkstoffabtrag von der Oberfläche führen. Beim Behandeln von POM im Sauerstoffplasma nahm der Abtrag linear mit der Behandlungszeit zu. Nach 30 min Ndp-Behandlung, der für die maximale Klebfestigkeit notwendigen Behandlungsdauer, sind $7\text{ }\mu\text{m}$ abgetragen. Bei anderen Werkstoffen, wie z.B. PE konnte jedoch kein Abtrag festgestellt werden.

11.5 Einfluß der Behandlungsdauer

In Bild 21 ist die Klebfestigkeit von PP-Stahl-Klebverbindungen mit Epoxidharz und die Oberflächenstruktur des PP nach einer Behandlung im Sauerstoffplasma dargestellt. Die Klebfestigkeit erreicht bereits nach 6 s Behandlungsdauer, der kürzesten an der verwendeten Anlage einstellbaren Behandlungszeit, ihr Maximum. Durch längere Behandlungen bis zu 30 min kann die Festigkeit nicht mehr gesteigert werden. Es ist allerdings noch eine Änderung im Bruchverhalten der Proben festzustellen. Während die kürzere Zeit behandelten PP-Teile bei der Prüfung adhäsiv oder in der Oberfläche des PP-Teiles versagten, kam es nach einer längeren Behandlung zum Abbrechen der PP-Teile am Überlappungsende.

Die Oberfläche der PP-Teile wird bei kurzzeitiger Ndp-Behandlung in ihrer Topographie nicht verändert. Nach 30 s Behandlungszeit kann noch keine Veränderung gegenüber einer nichtbehandelten Oberfläche festgestellt werden. Hieraus ergibt sich, daß bei PP zur Erzielung guter Klebfestigkeiten im Zugscherversuch keine Aufrauung der Oberfläche notwendig ist.

Längere Behandlungen führen zu einer Strukturierung der Oberfläche. Gleichzeitig wird die Oberfläche abgetragen. Nach einer Behandlungsdauer von 30 min sind, wie anhand von REM-Aufnahmen abgeschätzt wurde, etwa $20\text{ }\mu\text{m}$ von der Oberfläche abgetragen.

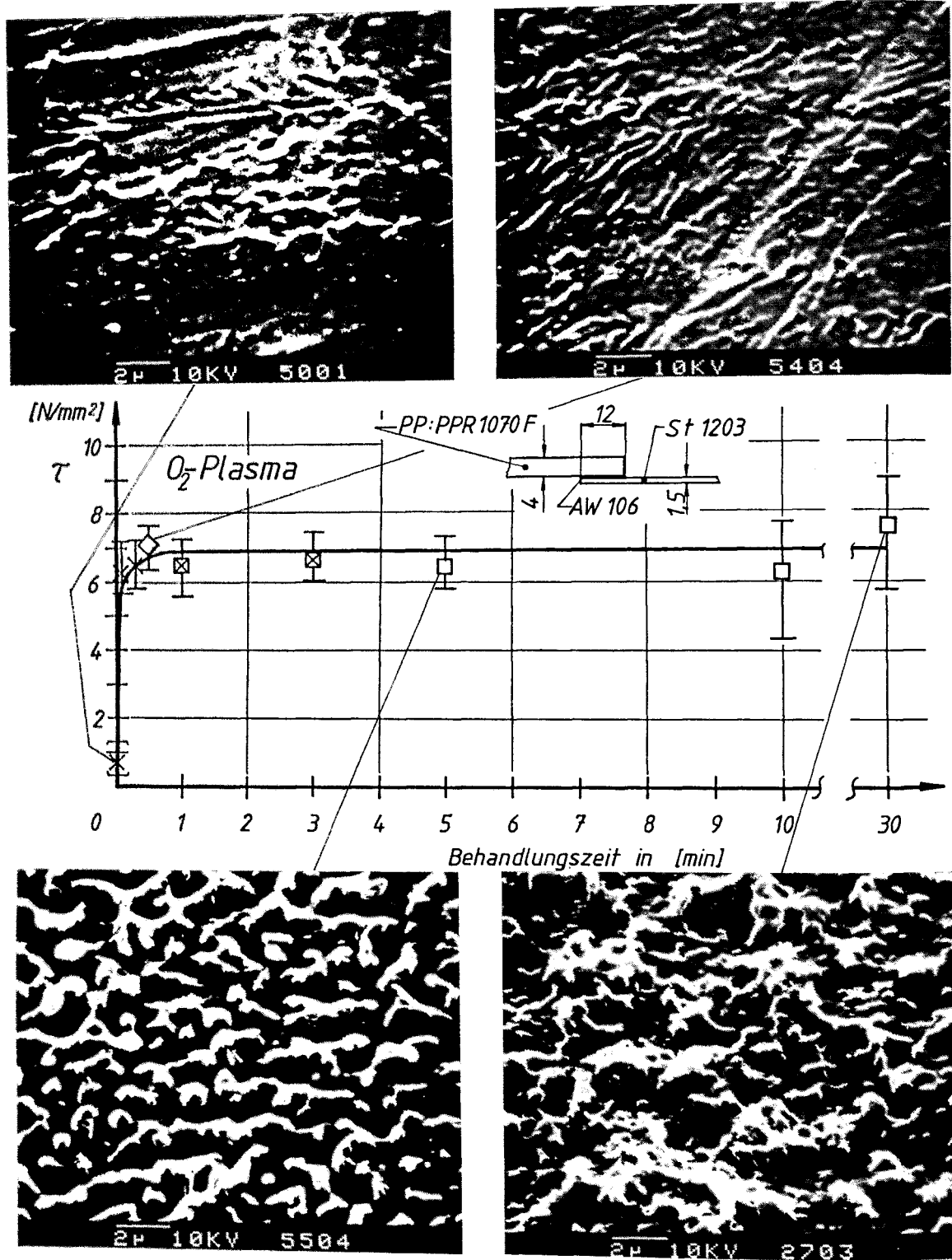


Bild 21: Einfluß der Behandlungszeit von PP im Sauerstoff-plasma auf die Klebfestigkeit und die Oberflächenstruktur

11.6 Einfluß der Gasart

Bei der Ndp-Behandlung kommen sowohl inerte Gase wie Argon und Helium als auch aktive Gase wie Sauerstoff, Stickstoff und Tetrafluormethan (CF_4) zum Einsatz. CF_4 wird als Ätzgas eingesetzt, wenn bei der Herstellung von Leiterplatten Ätzprozesse im Niederdruckplasma durchgeführt werden. Dieses Gas ist sehr teuer, so daß es bevorzugt als Gemisch mit Sauerstoff eingesetzt wird.

Bild 22 zeigt für PE die Wirkung unterschiedlicher Gase. Es ist die Klebfestigkeit von PE-Stahl-Klebverbindungen in Abhängigkeit von der Behandlungszeit des PE in verschiedenen Plasmagasen aufgezeigt. Bei einer Behandlungszeit von 6 s ist der Festigkeitsanstieg bei allen Gasen in etwa gleich. Längere Behandlungen führen zu unterschiedlichen Ergebnissen: während bei der Verwendung von Stickstoffplasma die Festigkeit nur noch wenig gesteigert werden kann, nimmt bei allen anderen Gasen die Klebfestigkeit stärker zu. Die besten Ergebnisse werden mit Sauerstoff bzw mit einem Sauerstoff- CF_4 -Gemisch (50:50) erzielt. Der dargestellte Zusammenhang zwischen der Behandlungszeit und der Klebfestigkeit läßt den Schluß zu, daß bei der Ndp-Behandlung unterschiedliche Mechanismen wirksam werden.

11.7 Spaltgängigkeit

Unter der Spaltgängigkeit eines Vorbehandlungsverfahrens wird die Wirksamkeit der Vorbehandlung in engen Spalten verstanden. In Bild 23 ist der Einfluß der Spalthöhe zwischen

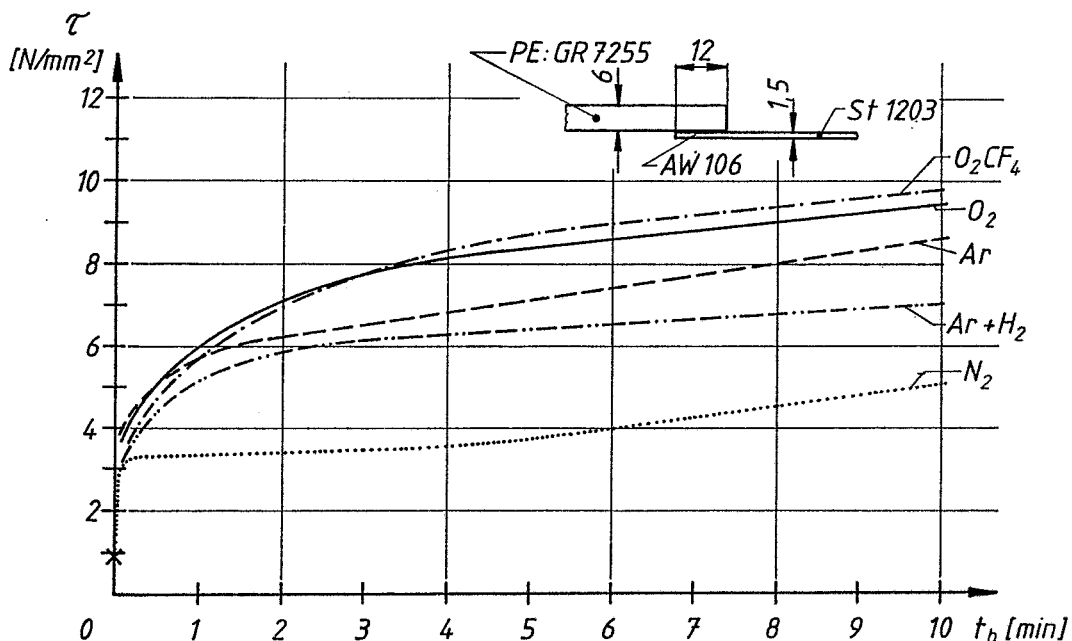


Bild 22: Klebfestigkeit von PE-Stahl-Klebverbindungen in Abhängigkeit von den verwendeten Plasmagasen und der Behandlungsdauer.

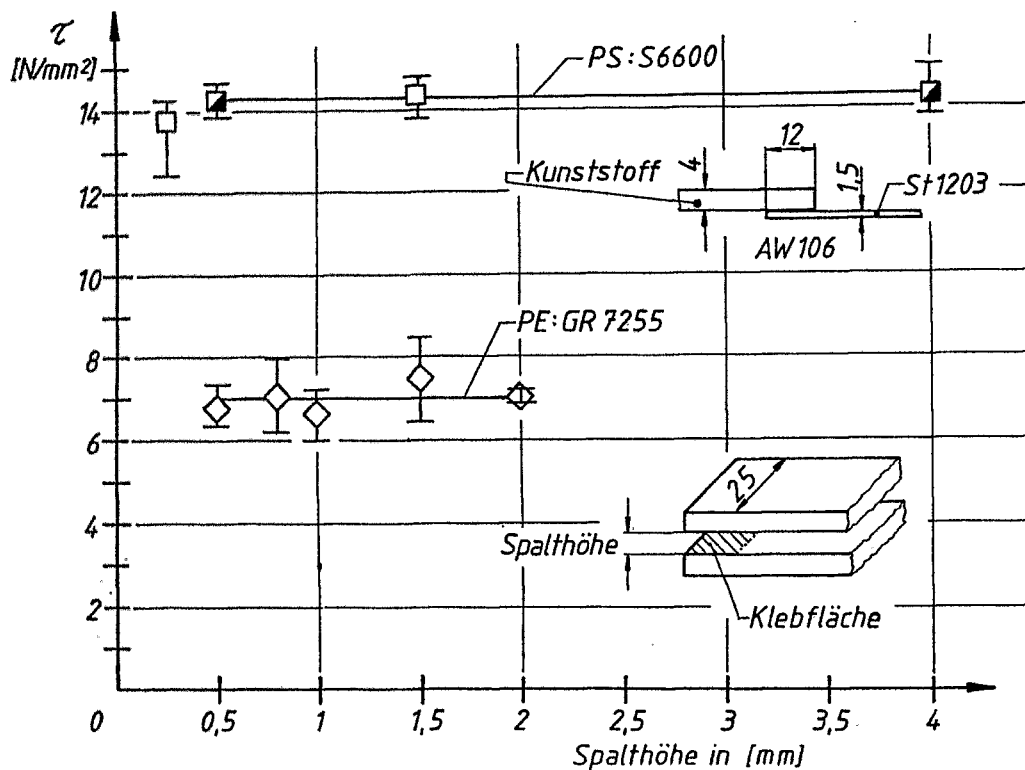


Bild 23: Einfluß der Spalthöhe bei einer Ndp-Vorbehandlung auf die Klebfestigkeit

zwei PE bzw PS-Teilen bei der Ndp-Behandlung mit Sauerstoff auf die Klebfestigkeit dargestellt. Die im Spalt einander zugekehrten Flächen sind nach der Behandlung mit Epoxidharz auf geschmigelten Stahl geklebt worden. Es zeigt sich, daß weder die Klebfestigkeit noch das Bruchverhalten durch den Spalt verändert wird. Die Wirkung der Ndp-Behandlung ist in Spalten genauso gut wie an einer frei zugänglichen Fläche. Die Ndp-Behandlung ist in dieser Hinsicht den anderen Vorbehandlungsverfahren überlegen.

11.8 Plasmapolymerisation

Das bisher gesagte gilt für die Verwendung von nicht polymerisierbaren Gasen. Werden hingegen polymerisierbare Gase in die Plasmakammer eingeleitet, so polymerisieren diese und bilden auf den Oberflächen der im Plasma befindlichen Teile eine Schicht. Diese Schicht kann bessere Klebeigenschaften als das Grundmaterial aufweisen. Diese Technologie ist noch relativ neu.

12 Verwendung von Haftvermittlern/Primern

Flüssig aufzutragende Produkte, die die Haftung verbessern, werden als Haftvermittler oder Primer bezeichnet. Man kann auch die Bezeichnung Grundierung finden. Derzeit gibt es noch keine klare Trennung zwischen den Begriffen Haftvermittler und Primer. Es gilt jedoch zwei Produktgruppen zu unterscheiden:

1. Stark mit Lösungsmitteln verdünnte ein- oder zweikomponentige Klebstoffe, denen zum Teil auch korrosionshemmende Stoffe zugesetzt worden sind. Der Klebstoff muß nach dem Abdunsten des Lösungsmittels einen normalen Aushärtungsvorgang durchlaufen. Sie sollten als Primer bezeichnet werden.

2. Bifunktionelle Moleküle in flüssigen Trägermitteln. Die funktionellen Teile der Moleküle sind so eingestellt, daß der eine Molekülteil gut an der zu verklebenden Werkstückoberfläche haftet, während ein anderer Molekülteil für die Haftung im Klebstoff sorgt. Sie sollten als Haftvermittler bezeichnet werden.

Die Verarbeitung von Haftvermittler/Primer ist relativ aufwendig und langwierig, da zunächst eine Reinigung der Oberfläche und nach dem Auftragen des Haftvermittlers eine Trocknung notwendig ist. Bei der Trocknung kann es neben dem Abdunsten des Lösungsmittels auch noch eine Härtingsreaktionen notwendig sein. Die Trocknungszeiten sind je nach Produkt und Schichtstärke zum Teil sehr lang. Sie können bis zu 30 min betragen. Erfolgt die Härtingsreaktion des Primers über die Luftfeuchtigkeit, so muß die Auswirkung schwankender Luftfeuchtigkeit berücksichtigt werden.

Haftvermittler/Primer enthalten häufig Lösungsmittel. Der Lösungsmittelanteil kann bis weit über 90 % betragen. Ein hoher Lösungsmittelanteil gibt den Produkten eine geringe Viskosität. Bei der Verarbeitung dieser Produkte müssen die entsprechenden Sicherheits- und Umweltschutzbestimmungen beachtet werden.

Haftvermittler/Primer müssen dünn aufgetragen werden. Dikere Schichten führen im allgemeinen zu geringeren Haftfestigkeiten. Der Auftrag erfolgt durch Streichen, Spritzen, Tauchen u.ä. Formteile können so gut vorbehandelt werden.

Das verwendete Produkt muß sorgfältig auf die zu behandelnde Oberfläche und den verwendeten Klebstoff abgestimmt werden, da die jeweils haftvermittelnden Substanzen nur bei entsprechenden Oberflächen und Klebstoffen wirksam sind.

13 Energiereiche Strahlen

Folgende energiereiche Strahlen können zur Oberflächenvorbehandlung eingesetzt werden:

- UV-Strahlen,
- Elektronenstrahlen,
- radioaktive Strahlen und
- Laserstrahlen.

Die energiereichen Strahlen treffen auf die Oberfläche auf und verändern sie. Die Veränderungen sind unterschiedlicher Natur. Beispielsweise kommt es infolge von Elektronenstrahlenbeschuß zu einer Vernetzung. Beim Einsatz eines Laserstrahles ist mit ähnlichen Abläufen wie beim Beflammen zu rechnen. Eine längere Behandlungsdauer führt zu einer beträchtlichen Erwärmung der Oberfläche, was nachteilig ist. Der Klebvorgang kann unmittelbar im Anschluß an die Behandlung erfolgen.

Für die Vorbehandlung mit Elektronen-, Laser- und radioaktiven Strahlen gilt, daß die notwendigen Anlagen sehr aufwendig sind. Dies dürfte ein Grund sein, warum diese Verfahren bisher wenig angewendet werden.

Hochenergetische Strahlen wie die Elektronenstrahlen führen nicht nur zu Veränderungen an der Oberfläche der Teile, sondern auch im Inneren der Werkstücke. Diese Veränderung der Werkstückeigenschaften kann unerwünscht sein.

Die Wirkung der UV-Strahlen kann durch einen zusätzlichen Lösungsmittelauftrag auf die Oberfläche wesentlich verbessert werden /15/.

Die Strahlen ermöglichen eine berührungslose Vorbehandlung. Sie gestatten die Behandlung in Bereichen, die für andere Vorbehandlungsverfahren schwer zugänglich sind. Es ist möglich, genau abgegrenzte Teile der Oberfläche vorzubehandeln.

Durch die Strahlen kann es zu einer Gefährdung des Bedienpersonals kommen: zum einen durch direkte Bestrahlung, zum anderen durch die indirekte Wirkung der Strahlen. So führen beispielsweise UV-Strahlen zur Bildung von Ozon. Ozon ist ein toxischer Stoff. Bei der Anwendung der energiereichen Strahlen sind folglich die entsprechenden Sicherheitsvorschriften zu beachten.

14 Kombinierte Vorbehandlungsverfahren

Wie bereits beim Beflammen erwähnt, kann durch die Kombination von Beflammen und Haftvermittlerauftrag die Haftfestigkeit des einzelnen Verfahrens gesteigert werden. Es werden auch Kombinationen von Coronavorbehandlung und Haftvermittlerauftrag, sowie Coronavorbehandlung und Beflammen vorgenommen /17/. Unter gewissen Umständen ist es sogar ratsam,

die Coronavorbereitung, das Beflammen und den Haftvermittelauftrag zu kombinieren. Diese Kombination gestattet beim Beschichten von Folien eine sehr hohe Verarbeitungsgeschwindigkeit, höher als sie beim Einsatz lediglich eines Verfahrens zu realisieren ist.

Literaturangaben

- /1/ Marwisky, Beate und Manfred Rasche
Kleben in der Feinwerktechnik
Feinwerktechnik und Messtechnik 95(1987)6 S.401-403
- /2/ Rasche, Manfred
Qualitätsbestimmende Einflußgrößen bei Kunststoff-Metall-Klebverbindungen
Schweißtechnische Forschungsberichte Band 5
Deutscher Verlag für Schweißtechnik
- /3/ Matz, C
Alterungsvorgänge in Klebverbindungen
Dechema Monographie Band 108
- /4/ Kalwar, Klaus
Persönliche Mitteilung
- /5/ Gerstle, B.
Anwendung von Epoxidharzklebstoffen in der Industrie
Vortrag, "Swiss bonding", Rapperswil, 12.-14.5.1987
- /6/ Käufer, H., Schmack, G. und Brockmann, W.
Oberflächenvorbereitung schwer klebbarer Thermoplaste durch Skelettierung mittels eines Trockenverfahrens
Dechema Monographie Band 108
- /7/ Hertrampf, Joachim
Ozonbehandlung für Surfbretter
Adhäsion 1988 Heft 1/2, S. 13-16
- /8/ Purbst, Detlef
Klebflächenvorbereitung von Polypropylen mit der Beflammung
Studienarbeit TU Berlin 1986
- /9/ Fa. F. Schäfer, Sprendlingen, Firmenprospekt
- /10/ Dorn, Lutz und Bischoff, Reinhard
Feuer und Flamme
Maschinenmarkt 93(1987)43 S. 64 - 71
- /11/ Prinz, Eckhard
MM-Koronaelektrode - die neue Technik für bessere Oberflächen
Coating 1983 H.10

- /12/ Fa. Kalwar, Halle, Firmenprospekt
- /13/ Fa. arcotec, Mönsheim, Firmenprospekt
- /14/ Fa. tantec, Lunderskov, Dänemark, Firmenprospekt
- /15/ Rauhut, H.W.
Adhesive Age 12(1969)12, S.28
- /16/ Fachlexikon, ABC der Physik
Harri Deutsch, Zürich und Frankfurt/Main
- /17/ Andreas Tietje
Adhesion Engineering, 5 Plank Hill Road
Simsbury, CT 06070 USA
Informationsblatt: Fifteen years of ozone treatment in
extrusion coating
- /18/ Oberflächenbehandlung schwer klebbarer Kunststoffe
Faltblatt, Polymertechnik. TU Berlin